

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2000-114108

(43)Date of publication of application : 21.04.2000

(51)Int.Cl.

H01G 9/04

(21)Application number : 10-276925

(71)Applicant : NIPPON CHEMICON CORP

(22)Date of filing : 30.09.1998

(72)Inventor : NARADANI KAZUNORI

**(54) SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND ITS MANUFACTURE****(57)Abstract:****PROBLEM TO BE SOLVED:** To miniaturize a capacitor and improve the capacity incidence rate.**SOLUTION:** A foil, wherein a TiN film is formed on an etched aluminum foil by a cathode arc plasma vapor deposition method, is used as a cathode foil. A foil on which a dielectric covering film is formed on the surface of the etched aluminum foil by forming treatment using a conventional method is used as an anode foil. This anode foil is wound together with the cathode foil and a separator, and a capacitor element is formed. The capacitor element is impregnated with EDT (ethylene dioxithiophene) monomer and furthermore with butanol solution of ferric paratoluene sulfonic acid of 40-60% and heated to 20-180°C for at least 30 minutes. After that, the surface of the capacitor element is covered with resin, and aging is performed.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-114108

(P2000-114108A)

(43) 公開日 平成12年4月21日 (2000. 4. 21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 G 9/04	3 4 0	H 0 1 G 9/05 9/04 9/05	G 3 4 0 H

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平10-276925	(71) 出願人	000228578 日本ケミコン株式会社 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
(22) 出願日	平成10年9月30日 (1998. 9. 30)	(72) 発明者	奈良谷 一徳 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内
		(74) 代理人	100081961 弁理士 木内 光春

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサとその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 コンデンサの小型化及び容量出現率の向上を図った固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 陰極箔として、エッチングしたアルミニウム箔にTiN膜を陰極アークプラズマ蒸着法により形成したものを用い、陽極箔としては、エッチングしたアルミニウム箔の表面に、従来から用いられている方法で化成処理を施して誘電体皮膜を形成したものを用いる。この陽極箔を陰極箔及びセパレータと共に巻回してコンデンサ素子を形成し、EDTモノマーをコンデンサ素子に含浸し、さらに40～60%のバトールエンズルホン酸第二鉄のブタノール溶液を含浸して、20～180℃、30分以上加熱する。その後、コンデンサ素子の表面を樹脂で被覆し、エージングを行う。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 弁金属からなる陰極箔と表面に酸化皮膜を形成した弁金属からなる陽極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、前記陰極箔と陽極箔の間に導電性ポリマーからなる電解質層を形成した固体電解コンデンサにおいて、前記陰極箔の表面に、金属窒化物からなる皮膜を形成したことを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項 2】 弁金属からなる陰極箔と表面に酸化皮膜を形成した弁金属からなる陽極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、前記陰極箔と陽極箔の間に二酸化鉛からなる電解質層を形成した固体電解コンデンサにおいて、前記陰極箔の表面に、金属窒化物からなる皮膜を形成したことを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項 3】 前記導電性ポリマーが、ポリエチレンジオキシチオフェンであることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 4】 前記弁金属がアルミニウムであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 5】 前記金属窒化物が、TiN、ZrN、Ta<sub>2</sub>N、NbN のいずれかであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 6】 前記金属窒化物が、蒸着法によって形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 7】 前記蒸着法が、陰極アークプラズマ蒸着法であることを特徴とする請求項 6 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 8】 弁金属からなる陰極箔と表面に酸化皮膜を形成した弁金属からなる陽極箔を、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、前記陰極箔と陽極箔の間に導電性ポリマーからなる電解質層を形成する固体電解コンデンサの製造方法において、前記陰極箔の表面に、金属窒化物からなる皮膜を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 9】 弁金属からなる陰極箔と表面に酸化皮膜を形成した弁金属からなる陽極箔を、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、前記陰極箔と陽極箔の間に二酸化鉛からなる電解質層を形成する固体電解コンデンサの製造方法において、前記陰極箔の表面に、金属窒化物からなる皮膜を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体電解コンデンサ及びその製造方法に係り、特に、コンデンサの小型化を可能とするために、容量出現率の向上を図るべく改良を

施した固体電解コンデンサ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】タンタルあるいはアルミニウム等のような弁作用を有する金属を利用した電解コンデンサは、陽極側対向電極としての弁作用金属を焼結体あるいはエッチング箔等の形状にして誘電体を拡面化することにより、小型で大きな容量を得ることができることから、広く一般に用いられている。特に、電解質に固体電解質を用いた固体電解コンデンサは、小型、大容量、低等価直列抵抗であることに加えて、チップ化しやすく、表面実装に適している等の特質を備えていることから、電子機器の小型化、高機能化、低コスト化に欠かせないものとなっている。

【0003】この種の固体電解コンデンサにおいて、小型、大容量用途としては、一般に、アルミニウム等の弁作用金属からなる陽極箔と陰極箔をセパレータを介在させて巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に駆動用電解液を含浸し、アルミニウム等の金属製ケースや合成樹脂製のケースにコンデンサ素子を収納し、密閉した構造を有している。なお、陽極材料としては、アルミニウムを初めとしてタンタル、ニオブ、チタン等が使用され、陰極材料には、陽極材料と同種の金属が用いられる。

【0004】ところで、電解コンデンサの静電容量を増大させるためには、陽極材料と共に陰極材料の静電容量を向上させることが重要である。電解コンデンサにおける各電極の静電容量は、電極表面に薄く形成される絶縁膜の種類、厚さ及び電極の表面積等に左右されるものであり、絶縁膜の誘電率を $\epsilon$ 、絶縁膜の厚さを $t$ 、電極の表面積を $A$ とすると、静電容量 $C$ は次式で表される。

【0005】 $C = \epsilon (A/t)$ 

この式から明らかなように、静電容量の増大を図るためには、電極表面積の拡大、高誘電率を有する絶縁膜材料の選択、絶縁膜の薄膜化が有効である。これらのうち、電極表面積の拡大を図るべく単純に大きな電極を用いることは、電解コンデンサの大型化を招くだけなので好ましくない。そのため、従来から、電極材料の基材であるアルミニウム箔の表面にエッチング処理を施して凹凸を形成することにより、実質的な表面積を拡大することが行われている。

【0006】また、特開昭59-167009号には、上記エッチング処理に変わるものとして、金属蒸着の技術を利用することにより、基材表面に金属皮膜を形成してなる陰極材料が開示されている。この技術によれば、皮膜形成条件を選択することにより、皮膜表面に微細な凹凸を形成して表面積を拡大し、大きな静電容量を得ることができるとされている。また、上記金属皮膜として、酸化物となった際に高い誘電率を示すTi等の金属を用いれば、陰極材料表面に形成される絶縁膜の誘電率を高めて、より大きな静電容量を得ることができること

が示されている。

【0007】さらに、本出願人が先に出願した特開平3-150825号には、電解コンデンサの静電容量が、陽極側の静電容量と陰極側の静電容量とが直列に接続された合成容量となることに鑑み、陰極側の静電容量値を高くするために、陰極用電極に用いられる高純度アルミニウム表面にチタンの窒化物からなる蒸着層を陰極アーク蒸着法によって形成する技術が示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したような従来の技術によって形成した陰極箔を用いた固体電解コンデンサには、以下に述べるような問題点があった。すなわち、従来、固体電解コンデンサの固体電解質には、主に硝酸マンガンの熱分解により形成される二酸化マンガンをういられていたが、この二酸化マンガンの形成工程で、200～300℃の熱処理を数回行わなければならないため、陰極箔の表面に形成された金属窒化物からなる皮膜の表面に酸化皮膜が形成され、そのため陰極箔の静電容量が低下し、ひいては電解コンデンサの静電容量を低下させる原因となっていた。

【0009】本発明は、上述したような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであり、その目的は、容量出現率の向上を可能とした固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく、容量出現率を向上させることができる固体電解コンデンサ及びその製造方法について鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、電解質層として導電性ポリマーあるいは二酸化鉛を用いた巻回型の固体電解コンデンサにおいて、陰極箔の表面に金属窒化物からなる皮膜を形成することによって、容量出現率を大幅に向上させることができることが判明したものである。

【0011】まず、本発明者は、電解質層として、近年着目されるようになった電導度が高く、誘電体皮膜との付着性の良い導電性ポリマーを用いた巻回型の固体電解コンデンサについて、種々の検討を行った。なお、この導電性ポリマーの代表例としては、ポリエチレンジオキシシチオフェン（以下、PEDTと記す）、ポリピロール、ポリアニリン、TCNQ（7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン）もしくはこれらの誘電体等が知られている。さらに、無機系の導電性化合物として知られている二酸化鉛を用いた巻回型の固体電解コンデンサについても、種々の検討を行った。

【0012】また、本発明者は、陰極箔の表面にTiNを蒸着形成し、この陰極箔を用いて後述する条件下でコンデンサを作成し、陰極箔のみの容量を測定したところ、その容量は無限大となった。すなわち、TiNと陰極箔金属が導通していることが判明した。ところで、電

解コンデンサの静電容量Cが、陽極側の静電容量Caと陰極側の静電容量Ccとが直列に接続された合成容量となることは、次式により表される。

【数1】

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{Ca} + \frac{1}{Cc}$$

$$\therefore C = \frac{Ca \cdot Cc}{Ca + Cc} = Ca \cdot \frac{1}{\frac{Ca}{Cc} + 1}$$

上式より明らかなように、Ccが値を持つ（陰極箔が容量を持つ）限り、コンデンサの容量Cは陽極側の静電容量Caより小さくなる。言い換えれば、本発明のように陰極箔表面に蒸着したTiNと陰極箔金属とが導通して陰極箔の容量Ccが無限大となった場合には、陰極箔の容量成分がなくなり、陽極箔と陰極箔の直列接続の合成容量であるコンデンサの容量Cは陽極側の静電容量Caと等しくなって、最大となる。

【0013】なお、金属窒化物としては、表面に酸化皮膜が形成されにくい、TiN、ZrN、Ta<sub>2</sub>N、NbN等を用いることができる。また、陰極の表面に形成する皮膜は金属窒化物に限らず、皮膜を形成することができ、且つ酸化することの少ない導電性材料であれば他の材質でも良い。例えば、Ti、Zr、Ta、Nb等を用いることができる。

【0014】また、弁金属からなる陰極に金属窒化物からなる皮膜を形成する方法としては、形成される皮膜の強度、陰極との密着性、成膜条件の制御等を考慮すると、蒸着法が好ましく、なかでも、陰極アークプラズマ蒸着法がより好ましい。この陰極アークプラズマ蒸着法の適用条件は以下の通りである。すなわち、電流値は80～300A、電圧値は15～20Vである。なお、金属窒化物の場合は、弁金属からなる陰極を200～450℃に加熱し、窒素を含む全圧が1×10<sup>-1</sup>～1×10<sup>-4</sup>Torrの雰囲気で行う。

【0015】また、上述したように、導電性ポリマーとしては、高温処理を必要としないPEDT、ポリピロール、ポリアニリン、TCNQもしくはこれらの誘電体等を用いることができるが、なかでも、小型大容量の巻回型コンデンサにおいては、コンデンサの製造過程において温度管理等が容易で、耐熱性に優れたPEDTを用いることが望ましい。

【0016】続いて、電解質層として導電性ポリマーを用いた巻回型の固体電解コンデンサの製造方法について説明する。すなわち、陰極箔としては、エッチングしたアルミニウム箔にTiN膜を陰極アークプラズマ蒸着法により形成したものを用いる。なお、陰極アークプラズマ蒸着法の条件は、窒素雰囲気中でTiターゲットを用

10

20

30

40

50